

Method for making impervious barrier mass

Patent Number: EP0659703
Publication date: 1995-06-28
Inventor(s): HERMANN ADALBERT DR (DE)
Applicant(s): DYCKERHOFF AG (DE)
Requested Patent: ☐ EP0659703, A3, B1
Application Number: EP19950101936 19920623
Priority Number(s): DE19914121776 19910701; EP19920110575 19920623
IPC Classification: C04B28/08 ; C04B40/06 ; E02D19/18
EC Classification: C04B28/08, C04B40/06, C09K3/10C
Equivalents:

Abstract

Process for making a sealant (sealing composition) suspension, in particular for producing subterranean sealing walls (curtains) by the single-phase process, in which bentonite, milled blast furnace slag, if desired additives for improving the processability, if desired inert additives for increasing the bulk density, and at least one activator for the blast furnace slag are mixed with water, with a storage-stable dry mixture consisting essentially of bentonite and milled blast furnace slag being used and with the activator for the blast furnace slag being kept separate from the dry mixture until the suspension is made up.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 659 703 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 95101936.3

22 Anmeldetag: 23.06.92

51 Int. Cl.⁶: **C04B 28/08, C04B 40/06, E02D 19/18, //(C04B28/08,7:00, 14:10),(C04B28/08,14:10,22:06, 22:14)**

Diese Anmeldung ist am 13 - 02 - 1995 als Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 60 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

30 Priorität: 01.07.91 DE 4121776

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.06.95 Patentblatt 95/26

60 Veröffentlichungsnummer der früheren Anmeldung nach Art. 76 EPÜ: 0 522 347

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE DK FR GB IT LI LU NL

71 Anmelder: **DYCKERHOFF AKTIENGESELLSCHAFT**
Blebricher Strasse 69
D-65203 Wiesbaden (DE)

72 Erfinder: **Hermann, Adalbert, Dr.**
Berliner Strasse 11
D-4540 Lengerich/Westfalen (DE)

74 Vertreter: **Patentanwälte Dr. Solf & Zapf**
Candidplatz 15
D-81543 München (DE)

54 Verfahren zur Herstellung einer Dichtmasse.

57 Verfahren zur Herstellung einer Dichtmassen-Suspension, insbesondere für die Erstellung von Dichtsclitzwänden nach dem Einphasenverfahren, wobei Bentonit, gemahlene Hochofenschlacke, gegebenenfalls Zusätze zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, gegebenenfalls Inertstoff-Zusätze zur Erhöhung der Rohdichte, und mindestens ein Anreger für die Hochofenschlacke mit Wasser gemischt werden, wobei eine lagerungsstabile Trockenmischung, die im wesentlichen aus Bentonit und gemahlener Hochofenschlacke besteht, verwendet wird, wobei der Anreger für die Hochofenschlacke bis zum Anmachen der Suspension getrennt von der Trockenmischung gehalten wird.

EP 0 659 703 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Dichtmasse nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bei der Herstellung von Dichtungsschlitzwänden werden Dichtwandmassen in Bodenschlitze eingebaut, z. B. als Vertikalelemente von Umschließungsvorhaben zur Verhinderung der Ausbreitung eventueller Bodenverunreinigungen über das Grundwasser oder in Baugruben oder Tagebaubetrieben als Wände zur Verringerung größerer Grundwasserabsenkungen und zu fördernder Grundwassermengen. Bei Versuchen mit Hilfe technischer Methoden, wie z. B. abgelenkter Bohrungen, nachträglich Deponien und andere Altlasten auch horizontal abzudichten, werden besondere Anforderungen an Eigenschaften von Einphasen-Dichtmassen gestellt, wie z. B. sich über möglichst lange Zeiträume wenig verändernde rheologische Eigenschaften, hohe Fließgrenze, wenig Sedimentation, geringe Filtratwasserabgabe und spätes Erstarren, dessen Beginn erst zu einem möglichst spät zu bestimmenden Zeitpunkt einsetzen sollte, und besonders niedriger Wasserdurchlässigkeitsbeiwert bei niedrigen Druckfestigkeiten.

Während beim Zweiphasenverfahren zunächst mit einer reinen Bentonitsuspension als Stützflüssigkeit im ausgehobenen Erdschlitze gearbeitet wird und erst in einem zweiten Schritt das eigentliche Dichtungsmaterial, z.B. Beton oder bentonithaltiger Beton, im Kontraktorverfahren durch Verdrängung der Stützflüssigkeit eingebracht wird, ermöglicht das Einphasenverfahren durch Verwendung einer selbsterhärtenden Bentonit-Zement-Suspension die Lösung der Aufgabe bei vertikalen Schlitzwänden in besonders wirtschaftlicher Weise, wobei sichergestellt ist, daß Bentonite und die später Calziumsilikathydrat-Phasen bildende Hochofenschlacke optimal gleichmäßig verteilt sind.

Bei weitestgehend horizontalen Abdichtungen scheidet das Zweiphasenverfahren wegen der problematischen vollständigen Verdrängung der Bentonit-Stützsuspension durch eine später einzubringende Dichtsuspension aus.

Für das Einphasenverfahren sind aus der DE-PS 36 33 736 bzw. der korrespondierenden EP 0 262 302 A2 vorgefertigte Trockenmischungen auf der Basis von relativ teuren zementstabilen Bentoniten - gemahlener Hochofenschlacke (HOS) - wenig Portlandzement (oder anderen Hydroxylionen bildenden Anregern) - gegebenenfalls Zusätzen zur Verarbeitbarkeitsveränderung - gegebenenfalls Ionerstoffzusätzen zur Erhöhung der Rohdichte bekannt. Diese vorgefertigten Trockenmischungen, die bevorzugt Portlandzement, CaO oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Hydroxylionen bildende Anreger für die Hochofenschlacke aufweisen, werden in einem scherenden, intensiven Mischverfahren mit einer erforderlichen Wassermenge angemacht und in an sich bekannter Weise in einen Dichtwandschlitze eingebracht.

Es ist festgestellt worden, daß sich z.B. im Falle der Verwendung von Na-Bentonite oder preiswerter, aktivierter Ca-Bentonite und auch bei Verwendung relativ teurer zementstabiler Na-Bentonite und aktivierter Ca-Bentonite und Anregung durch Zement - vom Herstellungszeitpunkt der Trockenmischung an bis zum Gebrauchsbeginn (Anmachen der Suspension mit Wasser) die eingestellten Eigenschaften wie insbesondere die Viskosität, die Filtratwasserabgabe, das Erstarrungsverhalten, die Festigkeit und die Wasserdurchlässigkeit nicht ergeben. Der angemachte Schlamm ist meist zu dünnflüssig; die Filtratwasserabgaben und die Absetzungen sind erhöht; die Erhärtungsgeschwindigkeiten bis zum 28-Tage-Termin sind verringert und die Wasserdurchlässigkeits-Beiwerte können erhöht sein.

Zudem ist die Entwicklung der Festeigenschaften (Eigenschaften im verfestigten Zustand), wie die Erhärtungsgeschwindigkeit der bekannten Suspensionen, nur schwierig unterschiedlichen Anforderungen der Einbaustellen (Temperatur, erforderliche offene Zeit) anzupassen.

Ferner sind beispielsweise aus JP-A-57 12 322, JP-A-56 016 725 oder JP-A-57 08 1527 Dichtmassen bekannt, die jedoch nicht als Trockenmischungen vorgefertigt werden.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung einer Dichtmasse zur Verfügung zu stellen, dessen eingestellte Eigenschaften unabhängig vom Gebrauchsbeginn gewährleistet werden können, das unter anderem nicht zementstabilen Na-Bentonit bzw. nicht aktivierten Ca-Bentonit enthalten kann und somit unabhängig vom Bentonit-Typ ist und das ermöglicht, die Entwicklung der Festeigenschaften der Dichtwandmasse auf einfache Weise zu steuern.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung werden in dem von diesem Anspruch abhängigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde herausgefunden, daß sich die eingestellten Eigenschaften der bekannten vorgefertigten Trockenmischungen mit zunehmender Zeit und Lagertemperatur sowie Reaktionsfähigkeit der Hochofenschlacke verschlechtern und es wurde in unkomplizierter Weise aufgefunden, die aufgrund von Mischungsverhältnissen eingestellten Eigenschaften zeitlich unbegrenzt zu gewährleisten und somit eine Verschlechterung der Eigenschaften zu vermeiden (diese Verschlechterung der Eigenschaften wird im folgenden mit "Verlagerung" bzw. "verlagern" bezeichnet). Erfindungsgemäß wird einer Verlagerung entgegengewirkt, indem Trockenmischung auf der Basis

- Bentonit

- gemahlener Hochofenschlack
 - gegebenenfalls Zusätzen zur Verarbeitbarkeitsveränderung
 - gegebenenfalls Inertstoffzusätzen zur Erhöhung der Rohdichte ohne Anreger hergestellt werden und
- 5 der Anreger frühstens beim Anmachen einer Suspension aus den genannten Stoffen oder zu einem beliebigen Zeitpunkt nach dem Anmachen einer Suspension aus den genannten Stoffen und nach dem Quellen des Bentonits zugesetzt werden. Dabei wird der Anreger vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung zugesetzt, z.B. in Form einer alkalihydroxidhaltigen Lösung, insbesondere einer NaOH-Lösung oder z.B. in Form einer Lösung, die ein Alkalihydroxid, z.B. NaOH, und mindestens eine andere Alkali-Verbindung enthält, die insbesondere ein Alkalisulfat, Alkalichlorid und/oder Alkali-
- 10 carbonat sein kann. Die zuzusetzende Lösung enthält somit nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung einen Anreger in flüssiger Form. Eine besonders geeignete Lösung enthält NaOH und Na_2SO_4 . Die Wirkung dieser Lösung ist relativ temperaturunabhängig, d.h. sie wirkt in einem weiten Temperaturbereich in der Dichtwandmasse, z.B. im Bereich von 10 bis 30 °C, unkritisch. Die Wirkung anderer Lösungen kann temperaturabhängiger sein, und zwar z.B. in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zwischen NaOH und den anderen Alkaliverbindungen. Dabei kann diese Abhängigkeit auf
- 15 einfache Weise empirisch ermittelt und den Suspensionstemperaturen angepaßt werden.

Im Falle der Verwendung von Alkali-Anregern kann erfindungsgemäß nahezu jeder Bentonit-Typ eingesetzt werden.

Die Entwicklung der Festeigenschaften der Dichtwandmasse kann auf einfache Weise dadurch gesteuert werden, daß der Anreger erst zu einem bestimmten Zeitpunkt zugesetzt wird und/oder daß die Anreger-Menge dabei auf die Entwicklung der Festeigenschaften der Dichtwandmasse abgestellt wird.

Es ist bekannt, Hochofenschlacke unter anderem auch mit einer Lösung aus NaOH, Na_2CO_3 oder Wasserglas zu aktivieren. Daß das Getrenthalten der erfindungsgemäß ausgewählten Alkali-Anreger von den anderen trocken vorgemischten Reaktionspartnern vor deren Verwendung und die Verwendung der

25 Anreger insbesondere in Form von Lösungen und das Zugabe vorzugsweise zu einer bereits angemachten Suspension aus Bentonit und Hochofenschlacke sowie gegebenenfalls den Zusätzen besonders günstige Eigenschaften einer Dichtwandmasse gewährleisten, die nicht nur von der Reaktion der Anreger mit der Hochofenschlacke, sondern wohl auch von physikalisch-chemischen Eigenschaften insbesondere der vorgemischten Suspension zum Zeitpunkt der Zugabe abhängig sind, war aus dem Stand der Technik nicht zu

30 erkennen und wohl auch nicht zu erwarten.

Bei Schlammttemperaturen bis 20 °C erhält man auch nach einer Wartezeit von mehreren Tagen bis zur Zugabe einer Anregerlösung aus einer bis dahin gut aufrührbaren Suspension mit hoher Fließgrenze den gleichen Erstarrungs- bzw. Erhärtungsfortschritt nach der Zugabe, den man bei Zugabe der gleichen Lösung unmittelbar nach der Schlamm- bzw. Suspensionsherstellung erhält. Bei Temperaturen oberhalb

35 etwa 20 °C kann die Hydraulizität bestimmter Hochofenschlackenmehle allein in der Suspension bereits nach wenigen Tagen ohne chemische Anregung zum unkontrollierbaren Erstarrungsbeginn führen. Um dies zu unterdrücken und um die gleichen Eigenschaften zu erhalten wie bei Temperaturen unterhalb etwa 20 °C, wird nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ein Bentonit verwendet, dem Ca^{2+} -Chelatbildner oder Ca^{2+} -Fällmittel direkt bei der Bentonitherstellung bzw. -veredelung zugegeben wurden.

40 Auf diese Weise kann der Erstarrungsbeginn der Suspension wirksam bis zum Zusetzen des Anregers unterdrückt werden.

Es ist bekannt, daß die zeitliche Entwicklung der Festeigenschaften, insbesondere die Wasserdurchlässigkeit, einer Dichtwandmasse temperaturabhängig ist. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird diese Abhängigkeit in überraschender Weise günstig beeinflußt.

45 Nach der Erfindung werden somit lose oder abgepackte Trockenmischungen hergestellt, bestehend aus bestimmten, auf die gewünschten Eigenschaften der Dichtwandmasse abgestellten Gehalten an Bentonit und Hochofenschlacke sowie gegebenenfalls an sich bekannten Zusätzen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und gegebenenfalls an sich bekannten Inertzusätzen zur Erhöhung der Rohdichte und gegebenenfalls an sich bekannten Zusätzen zur Erhöhung der Dichtigkeit, wie z.B. reaktive Kieselsäure gemäß z.B. DE-OS 38 00 776. Diese Trockenmischungen können unbegrenzt trocken gelagert werden, ohne daß sie sich verändern bzw. ohne daß eine daraus hergestellte Dichtwandmasse andere als die vorbestimmten gewünschten Eigenschaften aufweist. Zum bestimmungsgemäßen Verbrauch wird im Falle der Verwendung von Alkali-Anregern eine Suspension aus der Trockenmischung und dem Anreger hergestellt. Vorzugsweise wird durch Vormischung zunächst aus der Trockenmischung unter Zusatz einer bestimmten Wassermenge

50 in üblicher Weise z.B. durch Scherens mischen eine Suspension hergestellt. Der Suspension kann unmittelbar nach dem Vormischen oder nach dem Quellen des Bentonits ein Alkali-Anreger in bestimmter Menge zugesetzt werden, so daß die Wirkung des Anregers sofort einsetzen kann und in einer bestimmten Zeit sich die gewünschten Eigenschaften der Dichtwandmasse entwickeln. Die gleichen Alkali-Anregernge

55

kann aber auch zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt der gleichen Suspension zugemischt werden, so daß erst zum Zeitpunkt des späteren Zusetzens die Wirkung des Anregers beginnt und sich die gewünschten Eigenschaften der Dichtwandmasse in der gleichen Zeitspanne, gerechnet vom Zeitpunkt des Zusetzens, entwickeln.

- 5 Die Alkali-Anreger werden zum Verwendungszeitpunkt z.B. in Pulverform der Trockenmischung, vorzugsweise jedoch der Suspension oder dem Anmachwasser zugemischt.

Sehr viel günstiger ist jedoch das Zumischen in Form einer wässrigen Lösung aus mindestens einem Anreger dem Anmachwasser oder der Suspension, wobei besonders geeignet eine NaOH-Lösung ist. Gut geeignet sind auch Lösungen aus einem Alkalisalz, z.B. aus Na_2SO_4 und Lösungen aus zwei oder
10 mehreren Alkalisalzen. Mit einer Lösung aus NaOH und einem Alkalisalz, insbesondere Na_2SO_4 , können der Anregungsbeginn und -verlauf sowie die Entwicklung der gewünschten Eigenschaften der Dichtwandmasse besonders gut kontrollierbar eingestellt werden.

Im Rahmen der Erfindung kann die Anregung der Hochofenschlacke auch mit Zementklinkerbestandteilen, Erdalkalihydroxiden, insbesondere $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erfolgen. Es wurde festgestellt, daß sich selbst bei Verwendung von zementstabilen Bentoniten beim Anmachen der Suspension bis zum Erstarrungsbeginn der
15 Filtratwasserabgabe fortlaufend deutlich erhöht. Dem kann erfindungsgemäß entgegengewirkt werden, indem zunächst eine Suspension ohne Anreger hergestellt und der Anreger erst nach dem Quellen des Bentonits zugesetzt wird. Eine andere Möglichkeit, dem entgegenzuwirken, besteht in der erfindungsgemäßen Verwendung von Alkali-Anregern.

- 20 Die Zusatzmenge an Anregern ist insbesondere abhängig von der Art, Feinheit und Menge der Hochofenschlacke sowie der Art und Menge des Bentonits sowie gegebenenfalls von der Art und Menge der sonstigen Zusatzstoffe und wird im wesentlichen empirisch ermittelt.

Die Erfindung schaltet die geschilderten Nachteile aus, die Anreger verursachen können, wenn sie in einer trockenen Vormischung vorhanden sind (Verlagerung). Die Erfindung ist jedoch auch anwendbar,
25 wenn die Mischungspartner einzeln erst an der Einbaustelle der Dichtwandmasse zusammengesetzt und mit Wasser zu einer Suspension angemacht werden; dabei führt die Verwendung der Alkali-Anreger zur Vermeidung von erhöhten Filtratwasserabgaben und ermöglicht die Verwendung nahezu aller bekannter Bentonit-Typen. Bei Verwendung von Erdalkali-Ionen enthaltenden Anregern wird zweckmäßigerweise ein zementstabiler Bentonit oder ein Bentonit verwendet, der einen Ca^{2+} -Chelatbildner oder ein Ca^{2+} -Fällmittel
30 aufweist. Der Anreger wird in diesem Fall erst nach dem Quellen des Bentonits zugesetzt.

In vielen Fällen, insbesondere bei üblicher Anwendungsrestfeuchte der aktivierten Ca-Bentonite, ist es vorteilhaft, die mögliche maximale Quellung des Bentonits dadurch zu erhalten, daß man zur Abfangung von Ca^{2+} und anderen mehrwertigen Kationen, die aus der gemahlene Hochofenschlacke zum Bentonit
35 übertreten können, zusätzlich und vorzugsweise bereits bei der Aufbereitung des Bentonits Chelatbildner für Ca^{2+} -Ionen und ggf. andere mehrwertige Kationen und/oder Ca^{2+} -Fällmittel zumischt.

Die Fällung von Ca^{2+} durch Alkalisalze, deren Anionen mit Ca unlösliche Verbindungen ergeben, ist an sich durch Patent 613037 bekannt.

Die folgenden Tabellen 1 und 2 enthalten Versuchsergebnisse, aus denen sich ergibt, daß die Zugabe der Anreger erst nach Zubereitung der Suspension aus den anderen Bestandteilen der Dichtwandmasse die
40 überraschende Wirkung der Gewährleistung der gewünschten Eigenschaften der Dichtwandmasse bringt.

Die Ermittlung der Tabellenwerte erfolgte wie folgt:

Suspension-Anmachvorschrift gemäß DIN 4127 (August 1986) - Angaben in Abs. 6.1.1. Verwendet wurde ein 2 Liter-Chargen-Rührgerät mit 3.000 U/min^{-1} Turbomischer. Die Rührzeit betrug 10 Minuten. Geometrie des Rührers und des Gefäßes entsprachen der DIN.

- 45 Marshzeit = Auslaufzeit aus dem Marshtrichter nach API RP 13 B (1982), Abs. 2.2 bis 2.4 für den Auslauf von $1,00 \text{ dm}^3$

Filtratwasserabgabe im Filterpreßversuch nach DIN 4127 (August 1986) Abs. 6.4

Absetzen im 250 ml-Zylinder (definiert in API 10 (1990)) Abs. 6.1

- 50 "Erstarren"-Beginn und -Ende nach einer Hausmethode: Eindringen einer 9,7 g Stahlkugel bzw. Penetration mit einem Draht.

Druckfestigkeiten = einaxiale Druckfestigkeiten nach DIN 18136 nach fortlaufender Wasserlagerung bei den Versuchstemperaturen

- Wasserdurchlässigkeit beiwert in Anlehnung an DIN 18139 (Nov. 1983) in der Abwandlung nach Meck, Mitteilungen des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik TU-Braunschweig, Heft Nr. 25 (1987)
55 S. 109, nach jeweils dreitägiger Durchströmung und anschließender Weiterlagerung im Wasserbad.

Vergleicht man in Tabelle 1 die Hauptspalte 1.1 mit Spalte 1.02, so ergibt sich der Einfluß der Verlagerung wie folgt:

| | | |
|-------|--|---|
| Zeile | a2 sofort dünnflüssiger a3 rhöhte Filtratwasserabgabe a4 erhöhte Absetzneigung | 31 statt 38 sec/l 67 statt 40 ml 1,4 statt 0.7% |
|-------|--|---|

5

verringerte Druckfestigkeit 7d: 0,6; 28d: 0,7 statt 1,0 und 1,1 N/mm²

vergrößerter k-Wert ca. 5 x E-10 statt 6 bzw. 2

x E-11

10 Daß die Filtratwasserabgabe üblicher vorgefertigter Dichtwandmassentrockenmischungen bis zum Erstarrensbeginn auch bei Nicht-Verlagerung fortlaufend deutlich verschlechtert wird, geht aus dem Vergleich der Zeilen a3 mit b3 in den Spalten 1.01: 1.02 und auch 1.1 hervor.

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß man Anreger zu einem beliebigen Zeitpunkt in relativ weiten Zeitgrenzen zugeben kann, ohne daß die eingestellten Eigenschaften sich verändern. Damit wird die bisherige schwierige Anpassung an unterschiedliche Einbaustellen-Bedingungen bei Verwendung von Standardmischungen, denen Anreger im Herstellerwerk bereits zugegeben sind, vermieden (z.B. die Zugabe von Verzögern).

15 Eine verringerte Temperaturabhängigkeit der Festeigenschaften ergibt sich aus einem Vergleich der Werte in den Spalten 1.01 und 1.02 der Zeilen d3 und d6 mit den Werten der Spalten 3.01 und 3.02 bzw. der Spalten 2.01 und 2.02 in Tabelle 1.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Einfluß von
Lagerungsart der Trocknmischung,
Anregungsmitteln für HOS
und Schlammablagerungstemperaturen
auf Eigenschaften einer Dichtwandmasse

| Rezept n° | Schlammherstellung sofort nach Herstellung der DMM-Trockenmischung | | | | | | | | Schlammherstellung nach Simulation einer starken "Verlagerung" durch Lagern der Trockenmischung 1 d/60°C | | | | |
|---|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---|--------|--------|-------|--------------------|
| | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 1.1 | 2.1 | 3.1 | 4.1 | Hauptspalten-Nr. | | | | |
| Bezeichnung | immer 55 kg derselben "Ks-Semantik-Charge" | | | | | | | | | | | | |
| kg HOS (1#) | 185,3 | 193,7 | 191,4 | 192,0 | 185,3 | 193,7 | 191,4 | 192,0 | | | | | |
| kg PZ 45 F | 9,7 | | | | 9,7 | | | | | | | | |
| in Wasser gelöst | | | | | | | | | | | | | |
| kg NaOH | - | 1,3 | 2,6 | 3,0 | - | 1,3 | 2,6 | 3,0 | | | | | |
| kg Na ₂ SO ₄ | - | | 1,0 | | - | | 1,0 | | | | | | |
| Wasser | immer 913 kg Wasser | | | | | | | | | | | | |
| | 1.01 | 1.02 | 2.01 | 2.02 | 3.01 | 3.02 | 4.01 | 4.02 | 1.1 | 2.1 | 3.1 | 4.1 | Spalten-Nr. |
| Versuchstemp. | 10 °C | 20 °C | 10 °C | 20 °C | 10 °C | 20 °C | 10 °C | 20 °C | 20 °C | 20 °C | 20 °C | 20 °C | Zeilen-Bezeichnung |
| Frischschlamm (sofort) | | | | | | | | | | | | | |
| Wasserzeit s/l | 37 | 38 | 42 | 47 | 37 | 37 | | 36 | 31 | 45 | 36 | 36 | 41 |
| Filtratwasserabg. 7 bar/7,5' ml | 45 | 40 | 21 | 20 | 24 | 21 | | 26 | 67 | 19 | 20 | 27 | 42 |
| Absetzen n. 2 Std. % | 0,7 | 0,7 | 0,2 | 0 | 0,2 | 0,2 | | 0 | 1,4 | 0,1 | 0,2 | 3,1 | 43 |
| Schlamm nach 4 Std. Intervall- rühren 15' Ruhe/5' Rühren | | | | | | | | | | | | | |
| Wasserzeit s/l | 42 | 57 | 40 | 51 | 36 | 42 | | 37 | 35 | 49 | 39 | 43,0 | 44 |
| Filtratwasserabg. 7 bar/7,5' ml | 87 | 125 | 26 | 35 | 27 | 32 | | 34 | 210 | 32 | 32 | * | 45 |
| Absetzen n. 2 Std. % | 0,6 | 0,1 | 3,4 | 0 | 3,6 | 0,2 | | 3,2 | 1,0 | 0 | 3,2 | * | 46 |
| "Erstarren - Beginn" Std. | 16 | 7 | 168 | 51 | 50 | 12 | | 160 | 15 | 45 | 13 | * | 47 |
| "Erstarren - Ende" Std. | 64 | 14 | 408 | 85 | 96 | 36 | | 200 | 23 | 80 | 36 | * | 48 |
| Druckfestigkeiten 10 x 10 cm | | | | | | | | | | | | | |
| nach 3 d N/mm ² | | 0,2 | | | | 0,3 | | 0 | 0,1 | | 0,2 | 3 | 49 |
| nach 7 d N/mm ² | 0,1 | | 0,05 | 0,2 | 0,1 | | | | | | | | 50 |
| nach 28 d N/mm ² | 0,3 | 1,0 | 0,9 | 1,3 | 1,1 | 1,1 | 1,4 | 0,6 | 1,4 | 1,1 | 1,3 | | 51 |
| nach 56 d N/mm ² | 1,2 | 1,1 | 1,5 | 1,9 | 1,6 | 1,8 | 1,8 | 0,7 | 2,8 | 1,9 | 1,8 | | 52 |
| Wasserdurchlässigkeits- beiwert k bei 20 °C (i = 30) | | | | | | | | | | | | | |
| nach 3 Tagen Durchströmung bei 20 °C | | | | | | | | | | | | | |
| im Alter v. 14 d n-s ⁻¹ | - | 1-E-9 | - | 1-E-10 | - | 5-E-10 | - | | | | | | 53 |
| " v. 28 d n-s ⁻¹ | 6-E-9 | 6-E-11 | 1-E-10 | 1-E-10 | 5-E-11 | 1-E-10 | 1-E-10 | 6-E-10 | 1-E-10 | 1-E-10 | 1-E-10 | | 54 |
| " v. 56 d n-s ⁻¹ | 3-E-9 | 2-E-11 | 1-E-10 | 1-E-10 | 5-E-11 | 1-E-10 | 1-E-10 | 5-E-10 | 5-E-11 | 5-E-10 | 1-E-10 | | 55 |

*) HOS 1

CaO = 41,8 %

SiO₂ = 37,0 %Al₂O₃ = 9,1 %400 m²/kg

Tabelle 2

Eigenschaftsvergleich eines anregungsfreien Dichtwandschlammes mit einem Dichtwandschlamm, dem die alkalische Anregung 5 Tage nach dem anfänglichen Schlammanmachen zugegeben wird

| Rezept m ³ | Schlammherstellung sofort nach Herstellung der DWM-Trockenmischung | |
|--|--|---|
| Bentonit | immer 55 kg derselben "Na-Bentonit-Charge" wie Tabelle 1 | |
| kg HOS 1*) kg PZ 45 F | 195 | |
| Im Wasser gelöst kg NaOH kg Na ₂ SO ₄ | | + 6,7 + 3,0 |
| Wasser | 900 | + 13 |
| Versuchtemperatur | 10 °C | 10 °C |
| Schlamm nach x Tagen ruhig stehen: 5' aufgerührt | | nach dem 5' Rühren am 6. Tag dem nicht angeregten Schlamm inhomogen untergemischt |
| Marshzeit s/l | ca. 70 | |
| Filtratwasserabg. 7 bar/7,5' ml | 30 | |
| Absetzen % | ca. 2,5 | |
| "Erstarren - Beginn" Std. | ca. 280 | ↓ 15 (0) |
| "Erstarren - Ende" Std. | ca. 480 | 48 |
| Druckfestigkeiten 10 x 10 cm | | |
| nach 3 d N/mm ² | | 0 |
| nach 7 d N/mm ² | 0 | 0,15 |
| nach 28 d N/mm ² | 0,3 | 1,0 |
| nach 56 d N/mm ² | 1,1 | 1,30 |
| Wasserdurchlässigkeits- beiwert k bei 20 °C (i = 30) nach 3 Tagen Durchströmung | | |
| im Alter v. 14 d m·s ⁻¹ | 1 · E-9 | 1 · E-10 |
| " " v. 28 d m·s ⁻¹ | 1 · E-10 | 1 · E-10 |
| " " v. 56 d m·s ⁻¹ | | |

*) vgl. Tabelle 1

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer Dichtmassen-Suspension, insbesondere für die Erstellung von Dichtschlitzwänden nach dem Einphasenverfahren, wobei Bentonit, gemahlene Hochofenschlacke, gegebenenfalls Zusätze zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, gegebenenfalls Inertstoff-Zusätze zur Erhöhung der Rohdichte, und mindestens ein Anreger für die Hochofenschlacke mit Wasser gemischt werden, dadurch gekennzeichnet,

daß eine lagerungsstabile Trockenmischung, die im wesentlichen aus Bentonit und gemahlener Hochofenschlacke besteht, verwendet wird, wobei der Anreger für die Hochofenschlacke bis zum Anmachen der Suspension getrennt von der Trockenmischung gehalten wird.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein nicht aktivierter Bentonit verwendet wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein aktivierter Ca-Bentonit verwendet wird.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Ca-Bentonit vorzugsweise bereits bei der Aufbereitung Chelatbildner für Ca^{2+} -Ionen und gegebenenfalls andere mehrwertige Kationen und/oder Ca^{2+} -Füllmittel anstelle oder zusätzlich zu den an sich bekannten Aktivierungsmittel zugemischt werden.
- 20 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Trockenmischung mit an sich bekannten Zusätzen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit verwendet wird.
- 25 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Trockenmischung mit an sich bekannten Inertstoff-Zusätzen zur Erhöhung der Rohdichte verwendet wird.
- 30 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Trockenmischung mit an sich bekannten Zusätzen zur Erhöhung der Dichtigkeit verwendet wird.
- 35 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Anreger in Pulverform verwendet wird.
- 40 9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Anreger Zement verwendet wird.
- 45 10. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Anreger mindestens ein Erdalkalihydroxid verwendet wird.
- 50 11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Erdalkalihydroxid mit zwei- oder mehrwertigen Ionen verwendet wird.
- 55 12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Anreger $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Anreger eine Alkaliverbindung verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Alkaliverbindung ein Alkalisalz verwendet wird.
- 5 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Anreger mindestens zwei Anregerstoffe verwendet werden.
- 10 16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Anreger eine ein Alkali enthaltende wässrige Lösung verwendet wird, vorzugsweise mit einem
pH-Wert über 11.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Anreger eine ein Alkalihydroxid enthaltende Lösung, insbesondere eine NaOH-Lösung verwen-
det wird.
- 20 18. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Lösung eine Alkalisalzlösung verwendet wird.
- 25 19. Verfahren nach Anspruch 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Lösung eine Na_2SO_4 -Lösung verwendet wird.
- 30 20. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Lösung mit zwei oder mehreren Alkalisalzen verwendet wird.
- 35 21. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine NaOH und mindestens ein Alkalisalz aufweisende Lösung verwendet wird.
- 40 22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine NaOH und Na_2SO_4 aufweisende Lösung verwendet wird.
- 45 23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anreger zu einem beliebigen Zeitpunkt der vorgemischten Suspension zugemischt wird.
- 50 24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anreger erst nach dem Quellen des Bentonits zugesetzt wird.
- 55 25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Anreger dem Anmachwasser zugesetzt wird.
26. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25,
dadurch gekennzeichnet,
daß Anreger mit Wasser vorgemischt wird.



Eur päisches Pat ntamt
Eur p an Pat nt Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 659 703 A3**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **95101936.3**

㉑ Anmeldetag: **23.06.92**

㉒ Int. Cl.⁶: **C04B 28/08, C04B 40/06, E02D 19/18, ((C04B28/08,7:00, 14:10),(C04B28/08,14:10,22:06, 22:14)**

㉓ Priorität: **01.07.91 DE 4121776**

㉔ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **28.06.95 Patentblatt 95/26**

㉕ Veröffentlichungsnummer der früheren Anmeldung nach Art. 76 EPÜ: **0 522 347**

㉖ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE DK FR GB IT LI LU NL**

㉗ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: **15.11.95 Patentblatt 95/46**

㉘ Anmelder: **DYCKERHOFF AKTIENGESELLSCHAFT**
Blebricher Strasse 69
D-65203 Wiesbaden (DE)

㉙ Erfinder: **Hermann, Adalbert, Dr.**
Berliner Strasse 11
D-4540 Lengerich/Westfalen (DE)

㉚ Vertreter: **Patentanwälte Dr. Solf & Zapf**
Candidplatz 15
D-81543 München (DE)

㉛ **Verfahren zur Herstellung einer Dichtmasse.**

㉜ Verfahren zur Herstellung einer Dichtmassen-Suspension, insbesondere für die Erstellung von Dichtschlitzwänden nach dem Einphasenverfahren, wobei Bentonit, gemahlene Hochofenschlacke, gegebenenfalls Zusätze zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, gegebenenfalls Inertstoff-Zusätze zur Erhöhung der Rohdichte, und mindestens ein Anreger für die Hochofenschlacke mit Wasser gemischt werden, wobei eine lagerungsstabile Trockenmischung, die im wesentlichen aus Bentonit und gemahlener Hochofenschlacke besteht, verwendet wird, wobei der Anreger für die Hochofenschlacke bis zum Anmachen der Suspension getrennt von der Trockenmischung gehalten wird.

EP 0 659 703 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER

RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 95 10 1936

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|------------------------------------|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| D,Y | EP-A-0 262 302 (ANNELIESE ZEMENTWERKE AG) * Zusammenfassung * | 1,2,5-12 | C04B28/08 C04B40/06 E02D19/18 |
| D,Y | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6 no. 220 (M-169) ,5.November 1982 & JP-A-57 123322 (OBAYASHI GUMI KK) * Zusammenfassung * | 1,2,5-12 | /(C04B28/08, 7:00,14:10), (C04B28/08, 14:10,22:06, 22:14) |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013 no. 244 (M-834) ,7.Juni 1989 & JP-A-01 052912 (DENKI KAGAKU KK) * Zusammenfassung * | 1,16,23, 26 | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6 no. 167 (M-153) ,31.August 1982 & JP-A-57 081527 (SHIMODA KAZUO) * Zusammenfassung * | 1,2, 10-16, 18,23,26 | |
| A | EP-A-0 361 614 (PELT & HOOYKAAS) * Seite 1, Zeile 17; Anspruch 1 * | | |
| A | DE-A-34 11 009 (K. SCHUMANN) * Zusammenfassung * | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 18, 30.Oktober 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 159339z, K. KOIBUCHI ET AL. Seite 357; * Zusammenfassung * & JP-A-01 108 139 (ID.) | | C04B E02D |
| D,A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5 no. 56 (M-066) ,30.April 1981 & JP-A-56 016725 (MAEDA KENSETSU KKK) * Zusammenfassung * | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchecent | | Abschließendes Datum der Recherche | |
| DEN HAAG | | 22.September 1995 | |
| | | Prüfer | |
| | | Daeleman, P | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 1936

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 6, 8. August 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 46243m, OHBAYASHI-GUMI Seite 257; * Zusammenfassung * & JP-A-58 019 383 (ID.) --- | | |
| A | DE-C-613 037 (ATOM STUDIENGESELLSCHAFT) ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchemort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 22. September 1995 | Prüfer Daeleman, P |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument --- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 150 (01.92) (P4/C01)